

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26601

(P2000-26601A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 73/04

C 0 8 G 73/04

A 6 2 D 1/02

A 6 2 D 1/02

D 2 1 H 19/46

D 2 1 H 19/46

21/16

21/16

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願平11-128008

(22) 出願日

平成11年5月10日 (1999.5.10)

(31) 優先権主張番号

60/084815

(32) 優先日

平成10年5月8日 (1998.5.8)

(33) 優先権主張国

米国 (US)

(71) 出願人 396023948

チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
スイス国, 4057 パーゼル, クリベックシュトラッセ 141

(72) 発明者 ジョン ジェニングス

アメリカ合衆国 ニューヨーク 10470
ブロンクス イースト 238 ティーエイチ
ストリート 259

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

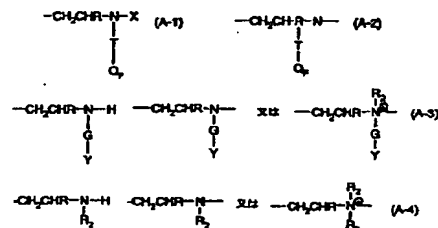
(54) 【発明の名称】 紙の耐油脂剤及び水性消化泡中の泡沫安定剤としてのポリーベルフルオロアルキル置換ポリアミド

(57) 【要約】

【課題】 紙の新規な撥油剤及び極性溶媒火災用消火泡の新規な泡安定剤を提供すること。

【解決手段】 A-1及びA-2が、式(A-1及びA-2)のベルフルオロアルキル置換アミノ基であり、A-3が(A-3-1、A-3A-3-2又はA-3-3)の親水基置換のアミノ又はアミド基であり、A-4が、A-4-1、A-4-2又はA-4-3)の置換アミノ又はアミド基であり、ランダム分布で、A-1のq単位、A-2のr単位、A-3のs単位及びA-4のt単位(q、r、s及びtは、ゼロ~100の整数;q+r+s+tの合計は、5~200、q+rの合計は、≥2、q+r/s=0、1~2である)を含む化合物。

【化11】



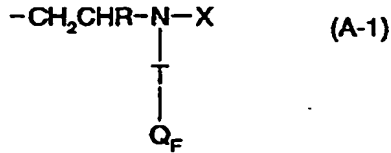
(式中、R_fはベルフルオロ化アルキル若しくはアルケニルなどを表す)

BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

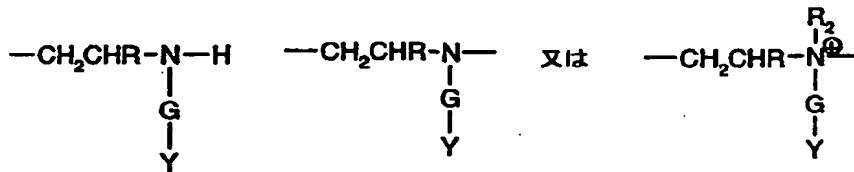
【請求項1】 ベルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸又はポリ-R_F-フルオロアリル-置換 *



のベルフルオロアルキル-置換アミノ基であり、
A-3が、下記式：

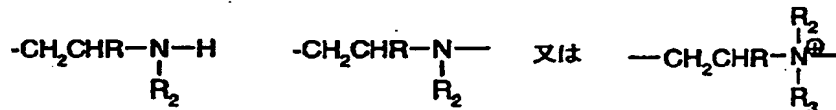
※【化2】

※



の親水性置換の、アミノ又はアミド基であり、そしてA
-4が、下記式： ★【化3】

★20



の置換アミノ又はアミド基である場合に、(上記式中、
Tは、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 又は直接結合であるが、ただしTが $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ であるとき、

Q_Fは、下記式(Q_{F1})及び(Q_{F2})：

【化4】



の基であり、かつQ_{F1} 5~50モル%及びQ_{F2} 50~95モル%からなり、そしてTが直接結合であるとき、

Q_Fは、下記式(Q_{F3})：

【化5】



の基であり、

Rは、水素又はメチルであり、

R_Fは、独立して、4~20個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1価のベルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、

R_F'は、独立して、3~19個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1価のベルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、それぞれのR_F及びR_F'は、同一又は他のR_F及びR_F'とは異なり、

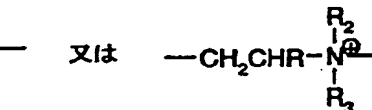
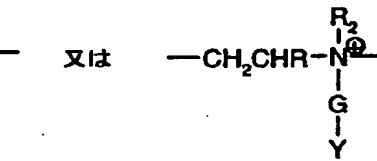
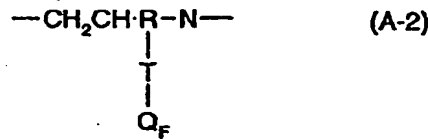
Xは、水素、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2-$ 又は $-\text{G}-\text{Y}$ であり、

Gは、直接結合又は式 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHR}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、

* ポリアミノ酸である、紙のサイジング化学品及び泡安定剤であって、

A-1及びA-2が、式(A-1)及び(A-2)：

【化1】



、 $-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{COR}_1-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHRCO}$
 $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)-$ (ここで、Rは、上記と同義である)若しくはそれらの混合物の結合基であり、
R₁は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、

Yは、式 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、若しくは $-(\text{PO}_3\text{H})_2$ の酸基又はそれらの塩であるか、あるいは $-\text{CONH}_2$ 若しくは $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、又はそれらの基の混合物であり、

R₂は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_1)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CR}_1-\text{COOR}$ 、若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2-$ 、

(ここで、R₁は、炭素原子1~18個を有するアルキル基であるか、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ である)であり、

R₃は、R₂と同義であるか、又は水素であり、そしてR₁は、上記と同義である)

A-1のq単位、A-2のr単位、A-3のs単位及びA-4のt単位(ここで、q、r、s及びtは、ゼロ~100の整数であり、かつq+r+s+tの合計は5~200であり、q+rの合計は、2に等しいか、又は2より大きく、そしてq+r/sの比は、0.1~2である)を、ランダム分布で含むことを特徴とする、紙のサ

イジング化学品及び泡安定剤。

【請求項2】 Q_r が、 Q_{r1} 10~40%及び Q_{r2} 60~90%からなるか、又は Q_{r3} であり、 R_r が、飽和であり、かつ6~12個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ベルフルオロメチル基を含み、 $R_{r'}$ が、飽和であり、かつ5~11個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ベルフルオロメチル基を含み、 $q+r$ が、2~20であり、 s が、5~80であり、そして $q+r/s$ の比が、0.05~0.5であり、 t が0~5であり、 R が、水素であり、 R_1 が、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、 R_2 が、水素又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、 Y が、請求項1と同義であり、そして G が、直接結合又は式 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(-\text{COOH})\text{CH}_2-$ 又は $-\text{COR}_1-$ （ここで、 R_1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である）である、請求項1記載の、ベルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸又はポリ- R_r -フルオロアリル-置換ポリアミノ酸。

【請求項3】 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 、 R_2 及び G が、請求項2と同義であり、そして Y が、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{CONH}_2$ である、請求項2記載の、ベルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸又はポリ- R_r -フルオロアリル-置換ポリアミノ酸。

【請求項4】 Q_r が、 Q_{r1} 及び Q_{r2} であり、かつ Q_{r3} 10~40%及び Q_{r2} 60~90%からなり、 T が、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ であり、 G が、 $-\text{CH}_2-$ であり、そして Y が、 $-\text{COOH}$ である、請求項2記載の、ベルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸。

【請求項5】 Q_r が、 Q_{r3} であり、 T が直接結合であり、 G が、 $-\text{CH}_2-$ であり、そして Y が、 $-\text{COOH}$ である、請求項2記載の、ポリ- R_r -フルオロアリル-置換ポリアミノ酸。

【請求項6】 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、請求項2と同義であり、 G が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、そして Y が、 $-\text{SO}_3\text{H}$ である、請求項2記載の、ベルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸又はポリ- R_r -フルオロアリル-置換ポリアミノ酸。

【請求項7】 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、請求項2と同義であり、 G が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、そして Y が、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ である、請求項2記載の、ベルフルオロアルキル-アリルオ

キシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸又はポリ- R_r -フルオロアリル-置換ポリアミノ酸。

【請求項8】 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、請求項2と同義であり、 G が、直接結合であり、そして Y が、 $-(\text{PO}_3\text{H})_2\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ である、請求項2記載の、ベルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸又はポリ- R_r -フルオロアリル-置換ポリアミノ酸。

【請求項9】 請求項1のベルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びベルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキシ-置換ポリアミノ酸を製造するための方法であって、

アリルグリシジルエーテルを、約200~10,000の範囲の数平均分子量を有するポリアミンの第1級又は第2級アミノ基と反応させ、次いで得られたポリアリルオキシ-置換ポリアミンを、アミノ-反応性の有機若しくは無機酸性化合物、又は他の親水性化合物と反応させ、次いでこの反応の生成物を、遊離基開始剤の存在下に、ベルフルオロアルキルヨードと反応させることを特徴とする方法。

【請求項10】 ポリアミンが、1:1:0~1:2:1の範囲の比で、4~300の第1級、第2級及び第3級アミノ基を含む、請求項9記載の方法。

【請求項11】 式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-\text{I}$ （ここで、 n は、4~18の整数である）のベルフルオロアルキルヨードと、末端オレフィン性基を有する化合物との反応のための方法であって、

水溶性溶媒5~40%を含む水性媒体中、かつベルフルオロアルキルヨードに基づいてジチオナイトイオン1~15モル%の存在下に、0~40°Cの温度、7.0を超えるpHで、該反応を実施することを特徴とする方法。

【請求項12】 油及び脂肪に対して、紙製品の抵抗性を改善するための方法であって、紙の上に有機的に結合したフッ素0.02~0.5重量%を堆積させるに十分である、請求項1記載の化合物の量を、外部被覆又はサイズ加圧で、紙に適用することを特徴とする方法。

【請求項13】 水性消火泡沫剤の泡安定性及びアルコール耐性を改善するための方法であって、請求項1記載の化合物の有効量を、該泡沫剤に添加することを特徴とする方法。

【請求項14】 水性消火泡沫剤の泡安定性及びアルコール耐性を改善するための方法であって、請求項2記載の化合物の有効量を、該泡沫剤に添加することを特徴とする方法。

【請求項15】 水性消火泡沫剤の泡安定性及びアルコール耐性を改善するための方法であって、

請求項4記載の化合物の有効量を、該泡沫剤に添加することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維及び紙のような基質の撥油剤及び耐アルコール-水性消火泡 (Alcohol Resistant-Aqueous Fire-Fighting Foam (AR-AFFF)) 配合物に有用な、ペルフルオロアルキル-改質ポリエチレンイミン、より詳細には水溶性ポリ-ペルフルオロアルキル- (アリルオキシ/ヨードプロピルオキシ)-又はポリ-ペルフルオロアルキル-フルオロアリル置換ポリエチレンイミンに関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】水性消火泡 (AR-AFFF) 配合物は、炭化水素界面活性剤と一緒に水溶性フルオロ界面活性剤を含む。それらは、非-極性溶媒の火災を消火するのに効果的である。AFFF配合物が、燃焼している炭化水素燃料に接触するとき、水 (それはフルオロ-及び炭化水素界面活性剤の両方を含む) が、流れ出し、燃えている燃料の表面に薄膜を形成する。このフィルムは沈まず、その低い表面エネルギー (<18 dynes/cm、これはヘプタンのそれより低い) のために、燃えている燃料の表面を越えて広がる。そこで、それは蒸発抑制剤として働き、水性の泡と一緒に燃えて、火災を消し、燃料の再点火を阻止する。この適用において、泡が、熱い燃料の上で長い泡寿命を有することが重要であり、さもないと燃料が再点火し、この出来事を火の戻りという。火の戻り耐性を提供する長い泡寿命は、「湿潤」、すなわち水和されている泡、及び水が表面へ流れだし、再封鎖することができる泡を持つことにより達成される。ガソリンのような非-極性燃料上では、水及び水溶性界面活性剤は燃料に溶解しないので、この仕事は簡単である。

【0003】イソプロパノール及びアセトンのような極性燃料での、この仕事は比較的困難である。通常のAFFF配合物に見られるフルオロ-及び炭化水素界面活性剤に加えて、耐アルコール (=AR) AFFF配合物は、キサンタンガムのような多糖類と一緒に、フルオロ化学の水溶性であるが、極性溶媒不溶性-疎アルコール性と云う-の泡安定剤 (本発明で記載される) を含む。これらの添加剤が燃えている極性燃料に接触するとき、それらは沈殿し、極性溶媒中に溶解することからその泡を保護する膜をもたらす。この膜は、火を消す蒸気障壁を形成し、泡を水和状態に保持し、燃料の再点火を阻止する。多糖類及び/又は高分子量合成ポリマーは、フルオロ化学の泡安定剤なしにAR-AFFF配合物で用いることができ、同じ効果を提供する。多糖類及び/又は高分子量合成ポリマーのみを含む泡濃縮物の問題は、その粘度が高く、濃縮物がチキソトロピーの方法で挙動することである。消火ノズルを通してポンプでくみ

上げることは、不可能でないかも知れないが難しいので、高粘度の泡を用いることは難しい。フルオロ化学泡安定剤を含むAR-AFFF配合物は、多くの多糖類及び/又は高分子量合成ポリマーの少量を必要とし、したがって泡濃縮物の粘度を低める必要がある。更に、AR-AFFF中にフルオロ化学泡を含む泡濃縮物は、ニュートン方式で振舞う傾向がある。

【0004】少なくとも1個のペルフルオロアルキル基及びカルボキシ及びアミド基のような水可溶性官能基を含む消火泡安定剤は、米国特許4,460,480及び5,218,021に記載されている。フランス国特許出願2637506-Aは、濃縮された混合物中に、フルオロ界面活性剤及び多糖類を別々にか、又は他の疎アルコール性剤を含む代わりに、少なくとも1個の4級N原子を含むポリヒドロキシ-ポリアミン及び/又は高度にフルオロ化されたC₄-C₁₀アルキル基に化学的に結合している多糖類を含む疎アルコール性及び疎油性消火泡濃縮物を記載している。

【0005】少なくとも1個のペルフルオロアルキル基をポリ-4級アミノ及びカルボキシ官能基と一緒に含む疎アルコール性消火泡は、WO9002110A1及びWO9003966A1に、S.Szoenyi in Fire Safety Journal, 16, pp.353-366(1990) and Progress in Colloid & Polymer Science, 81, 136-139(1990) による刊行物と一緒に記載されている。

【0006】4級アミノ基は、消火配合物中に用いられたアニオン性界面活性剤との不適合をもたらすので、更なる改善が、WO94/18245に記載されている。この参照物は、少なくとも2個のペルフルオロアルキル基、4級アミノ基以外のアミノ基、カルボキシル基及びアミノ基に結合する他の水可溶性基の組み合わせを含む化合物を教示している。例えば、米国特許4,606,073は、アミノ基がペルフルオロアルキルカルボン酸と反応しているアミノエチルメタクリレート-アクリル酸コポリマーを記載している。

【0007】S.Szoenyi, Com.Journ.Com.Esp.Deterg., 22, pp297-304(1991) は、ペルフルオロアルキル化ポリアミノ酸として、市販技術の疎アルコール性泡安定剤を記載している。

【0008】泡安定化に必須であるアミノ基をペルフルオロアルキル-置換化合物と組み合わせる特に実際的な方法は、容易に入手し得るポリエチレンイミンを用いることである。極性溶媒の火災のための泡安定剤組成物中のポリオエチレンイミンの有用性は、いくつかの場合に知られている。例えば、日本特許出願昭59-230566は、アニオン性又は両性フルオロ界面活性剤、MW4,000~100,000のポリエチレンイミン、及び多塩基酸化合物を含む、極性溶媒のための有用な泡安定剤を記載している。

【0009】米国特許3,769,307は、ペルフル

オロアルキル置換のポリエチレンイミン及びそれらの製造方法を請求している。この特許は、更に、撥油特性を与える新規な繊維仕上げ剤としてのそのような化合物の用途も請求している。ドイツ特許出願2018461

は、ポリフルオロアルキル基の1個以上で置換されているポリエチレンイミン、並びに16個までのカルボキシ又はスルホン酸基及び／又は親水性アミド基を含むポリフルオロアルキル置換ポリアミンである、ポリウレタンの界面活性剤及び泡安定剤を記載している。極性溶媒の消火泡のための泡安定剤化合物に向けられてはいないが、この特許の組成物は、アルコール／水混合物に非常によく溶解するが、アルコールにはほとんど溶解せず（＝疎アルコール性）、水それ自身にも溶解せず、そのような泡安定剤のための候補である。実際、上記に引用したWO94/18245の参照は、テトラエチレンペンタアミン、ベルフルオロアルキルアシルクロリド及びクロロ酢酸からのベルフルオロアルキル及びカルボキシ置換ポリエチレンイミンの合成を記載している。

【0010】日本公開特許公報59-164073は、極性溶媒上での効果的な泡安定剤のための、酸性及びフルオロ化成分を提供する、ポリエチレンイミンとアニオン性のフルオロ化界面活性剤の反応生成物を記載している。

【0011】WO96/05889A1は、エステル結合を介してポリアミドに結合するベルフルオロアルキル基及び更なる親水性基を有するポリアミド、並びに場合により非ベルフルオロアルキル疎水性基からなる泡安定剤を記載している。

【0012】極性溶媒上での効果的な泡安定剤は、それらの溶媒に実質的に不溶性である。それらは、最も一般的には、上記したそれらのようなポリベルフルオロアルキル置換ポリアミノ酸化合物である。本発明は、アニオン性及びノニオン性水可溶化基を含み、かつベルフルオロアルキルアシルオキシ及びベルフルオロアルキルエチルオキシ基の混合物又はポリフルオロアルキルフルオロアシル基で更に置換されているポリエチレンイミン誘導体である、極性溶媒の火災に用いられる消火泡の安定剤として有用な化合物を開示している。

【0013】モノベルフルオロアルキル（ $=R_f$ ）置換アミノ酸は、水の表面張力を16 dynes/cmにまでも減少させる優れた両性界面活性剤であると昔から知られている。 R_f エチルチオール、マレイン酸無水物及びジ-、トリ-又はテトラアミンとの反応により得られ、かつ2個までの R_f -、カルボキシ-及びアミノ基を含む。そのような化合物は、例えば米国特許4,069,244及び4,161,602に記載されている。ジ- R_f -エチオールとジ無水物及びジアミンとの反応から得られ、かつ2～6- R_f -基、4～10カルボキシ及び2個の3級アミノ基を含む、ジ-及びポリ- R_f -ポリア

ミノ酸は、米国特許4,153,590に記載されている。これらの両性化合物は、水性及び樹脂配合物での界面活性剤及び膜形成剤として有用であることが見出されている。

【0014】同様の特性を有し、 R_f -、酸及びアミノ基を含み、かつ紙製品に撥油性を与える両性の化合物の別のクラスは、米国特許5,491,261に記載されているようにアミノ酸、アシルグリシジルエーテル及び R_f -エチドの反応により得られるジ- R_f -アミノ酸である。出発物質として、 R_f -チオールよりむしろ R_f -エチドを用いるこの合成ルートは、高収率で実施でき、廃棄物が少ないので、コスト効果がより高い。

【0015】極性溶媒の消火泡の泡安定剤として有用であり、複数の R_f 基並びにアミノ、カルボキシ又は他の親水性基を含むタイプのポリマー性 R_f -アミノ酸を含むポリマー性 R_f -アミンは、同様なルートにより、複数の第一及び／又は第二アミノ基、並びに複数の酸基を含むポリマーから、好都合にグリシジルエーテル（＝AGE）との反応、続いて R_f -エチドの付加及び部分脱ハロゲン化水素により、同様の高収率かつ実質的に廃棄物なしに製造することができるが見出されている。

得られた、ポリベルフルオロアルキルアシルオキシ及びポリベルフルオロアルキルエチルオキシ置換ポリアミノ酸の混合物は、紙の耐油脂剤として有用であるが、更に重要なことは、それらが極性溶媒の火災で用いられる水性消火泡（AFFF）配合物の優れた泡安定剤として働くことを見出したことである。

【0016】ポリベルフルオロアルキルフルオロアシル置換ポリアミノ酸であり、AR-AFFF剤の優れた泡安定剤である同様な化合物は、ポリエチレンイミンとベルフルオロアルキルエチルエチドとの反応、続いてアミノ-反応性酸化合物、例えばクロロ酢酸又は無水コハク酸との反応により製造することができる。この反応は、ベルフルオロアルキルエチレン中間体を経由し、続いてHFの脱離により進行し、3-ベルフルオロアルキル-2-フルオロ-アシルアミン構造が得られると考えられている。ベルフルオロアルキルエチレンの第一及び第二アミンへの付加反応は、米国特許3,535,381及び4,853,141に記載されている。

【0017】酸官能基は、この化合物の働きに必須ではなく、他の親水性基、例えばアミド及び／又はヒドロキシ基により置きかえることができる。非イオン性置換のポリ- R_f -ポリエチレンイミンは、更にまた、塩水で優れた働きをすることが見出されており；同様に、リン酸置換ポリ- R_f -ポリエチレンイミンは、塩水で優れた働きをすることが見出されている。塩水と混合されたときの働きは、船内及び港での消火に主として関連している。

【0018】塩水消火泡配合物中での泡安定剤としての非イオン性置換及びリン酸置換ポリ- R_f -ポリエチ

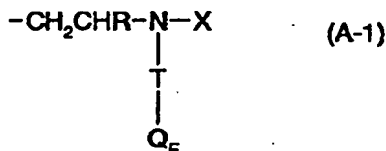
9

10

レンイミンの用途は、したがって、本発明の別の目的である。

【0019】

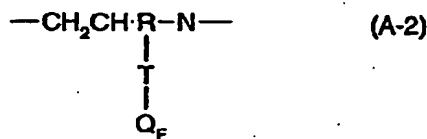
【課題を解決するための手段】本発明の紙のサイジング化学品及び泡安定剤は、ペルフルオロアルキル-アリルオキシ-及びペルフルオロアルキル-ヨードプロピルオキ*



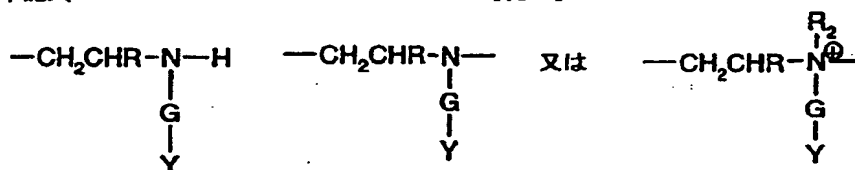
*キシー置換ポリアミノ酸又はポリ-R_F-フルオロアリル-置換ポリアミノ酸であり、A-1及びA-2が、式(A-1)及び(A-2)：

【0020】

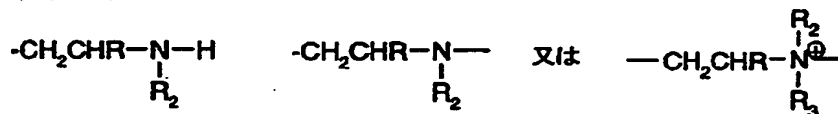
【化6】



【0021】のペルフルオロアルキル-置換アミノ基で ※【0022】あり、A-3が、下記式： ※【化7】



【0023】の親水性置換の、アミノ又はアミド基であ 20★【0024】り、そしてA-4が、下記式： ★【化8】



【0025】の置換アミノ又はアミド基である場合に、(上記式中、Tは、-CH₂CH(OH)CH₂-O-C H₂-又は直接結合であるが、ただしTが-CH₂CH(OH)CH₂-O-CH₂-であるとき、Q_Fは、下記式(Q_{F1})及び(Q_{F2})：

【0026】

【化9】



【0027】の基であり、かつQ_{F1} 5~50モル%及びQ_{F2} 50~95モル%からなり、そしてTが直接結合であるとき、Q_Fは、下記式(Q_{F3})：

【0028】

【化10】



【0029】の基であり、Rは、水素又はメチルであり、R_Fは、独立して、4~20個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1価のペルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、R_F'は、独立して、3~19個の完全フルオロ化炭素原子を有する、直鎖若しくは分岐の、1価のペルフルオロ化アルキル若しくはアルケニル有機基であり、それぞれのR_F及びR_F'は、同一又は他のR_F及びR_F'とは異なり、Xは、水素、-CH₂CH(OH)CH₂-O-C H₂CH=CH₂-又は-G-Yであり、Gは、直接結合又は式-CH₂-、-CH₂CHR-、-CH₂CH₂C、

H₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-C₆H₄-、-CH(-COOH)CH₂-、-CH₂CH₂CONHCH(OH)-、-COR₁-、-CH₂CHRCONHC(CH₃)₂(CH₂)-(ここで、Rは、上記と同義である)若しくはそれらの混合物の結合基であり、R₁は、-CH=CH-、-CH₂CH₂-又は-C₆H₄-であり、Yは、式-COOH、-SO₃H、-PO₃H₂、若しくは-(PO₃H)₂の酸基、又はそれらの塩であるか、あるいは-CONH₂若しくは-CH(OH)CH₂OH、又はそれらの基の混合物であり、R₂は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、又は-CH₂CH₂CON(CH₃)₂、-CH₂CH₂CONHCH₂OH、-CH₂CH₂CON(CH₂OH)₂、-CH₂CH₂N(R₄)₂、-CH₂CR₁-COOR₄若しくは-CH₂CH(OH)CH₂-O-CH₂CH=CH₂、(ここで、R₄は、炭素原子1~18個を有するアルキル基であるか、又は-C H₂CH₂-OHである)であり、R₃は、R₂と同義であるか、又は水素であり、そしてR₁は、上記と同義である) A-1のq単位、A-2のr単に、A-3のs単位及びA-4のt単位(ここで、q、r、s及びtは、ゼロ~100の整数であり、かつq+r+s+tの合計は、5~200であり、q+rの合計は、2に等しいか、又は2より大きく、そしてq+r/sの比は、0.1~2である)を、ランダム分布で含む。

【0030】好適なものは、Q_Fが、Q_{F1} 10~40%

及び Q_{r2} 、60～90%からなるか、又は Q_{r3} であり、 R_r が、飽和であり、かつ6～12個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ベルフルオロメチル基を含み、 $R_{r'}$ が、飽和であり、かつ5～11個の炭素原子を含み、完全にフルオロ化され、かつ少なくとも1個の末端ベルフルオロメチル基を含み、 $q+r$ が、2～20であり、 s が、5～80であり、そして $q+r/s$ の比が、0.05～0.5であり、 t が0～5であり、 R が、水素であり、 R_1 が、 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-CH_2CH=CH_2$ であり、 R_2 が、水素又は $-CH_2CH(OH)CH_2-O-CH_2CH=CH_2$ であり、 Y が、上記と同義であり、そして G が、直接結合又は式 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CONHCH(OH)-$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_4-$ 、 $-CH(-COOH)CH_2-$ 又は $-COR_1-$ （ここで、 R_1 は、 $-CH_2CH_2-$ である）である上記の化合物である。

【0031】特に好適なものは、 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 、 R_2 及び G が、上記と同義であり、そして Y が、 $-COOH$ 又は $-CONH_2$ である化合物であり、 Q_{r1} が、 Q_{r1} 及び Q_{r2} であり、 Q_{r1} 、10～40%及び Q_{r2} 、60～90%からなり、 T が、 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-CH_2-$ であり、 G が、 $-CH_2-$ であり、そして Y が、 $-COOH$ である化合物は特に好適である。

【0032】また、特に好適なものは、 Q_r が、 Q_{r1} であり、 T が直接結合であり、 G が、 $-CH_2-$ であり、そして Y が、 $-COOH$ である化合物である。

【0033】また、特別に好適なものは、 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、上記と同義であり、 G が、 $-CH_2CH_2-$ 又は $-CH_2CH_2C_6H_4-$ であり、そして Y が、 $-SO_3H$ である、上記の化合物である。

【0034】また、特に好適なものは、 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、上記と同義であり、 G が、 $-CH_2CH_2-$ であり、そして Y が、 $-PO_3H_2$ である、上記の化合物である。

【0035】また、特別に好適なものは、 Q_r 、 T 、 R_r 、 $R_{r'}$ 、 q 、 r 、 s 、 t 、 R 、 R_1 及び R_2 が、上記と同義であり、 G が、直接結合であり、そして Y が、 $-(PO_3H)_2$ 、 H 、 $-COOH$ 又は $-CH(OH)CH_2OH$ である、上記の化合物である。

【0036】本発明の新規なポリ- R_r- （アリルオキシノヨードプロポキシ）ポリアミンは、まずアリルグリシジルエーテルを前駆体のポリアミンポリマーの第一又は第二のアミノ基の部分と反応させ、次いでこのポリアリルオキシノ置換ポリアミノプレポリマーをアミノ反応性有機若しくは無機酸性化合物又は他の親水性化合物と反応させ、次いでこの反応の生成物をベルフルオロアルキルエーテルと反応させることにより得られる。

【0037】新規なポリ- R_r- フルオロアリル置換ポリアミノ酸は、アミノ反応性酸又は他の親水性化合物との反応の前か後のいずれかに、ポリアミンとベルフルオロアルキルエチルヨードとの反応により得られる。反応媒体の塩基性のために、 HI は脱離され、ベルフルオロアルキルエチレンが、中間体として形成され、それがアミノ基へ付加する。この反応の間、 HF の1当量が、脱離し、したがって、得られたベルフルオロアルキル基（ $=Q_{r1}$ ）は、相当する Q_{r1} 及び Q_{r2} 基が含むよりもわずかな $-CF_2-$ 単位を含む。

【0038】反応は、高沸点極性溶媒中、好適にはエチレン、プロピレン又はヘキシレングリコールのようなグリコール中、90～120℃の温度で3～20時間の間にわたり実施される。

【0039】有用なアミノ反応性-酸性化合物は、式 $X'-G-Y$ のハロゲン化されたカルボン酸若しくはスルホン酸又はそれらの塩（ここで、 X' は、クロロ又はブロモであり、 G 及び Y は、上記と同義である）である。好適な化合物は、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸及びクロロスルホン酸及びそれらの塩である。また、マイケル付加を介して反応するビニル不飽和酸、例えばアクリル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸及びビニルリン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びアクリルアミドグリコール酸も適切である。アミド形成により反応する無水物、例えばマレイン、コハク又はフタル酸無水物及びナトリウムメタトリホスファートもまた、有用である。

【0040】有用なアミノ-反応性、非イオン性、親水性化合物は、オキシラン及びクロロアシルアミド、例えばグリシドール及びクロロアセトアミドである。

【0041】ポリアリルオキシポリアミノプレポリマーとアミノ反応性-有機若しくは無機酸性化合物又は他の親水性化合物との反応は、40～75℃の温度で容易に進行する。酸又は酸塩は、溶媒中、又は好適には溶媒なしで加えることができる。有用な溶媒は、水及びアルコール、例えばn-プロパノール、2-プロパノール及びヘキシレングリコールである。

【0042】好適な反応体は、 α -ハロ酸及びそれらの塩であり、クロロ酢酸ナトリウムは、最も好適である。 α 、 β -不飽和酸も好適であり、アクリル酸は最も好適である。マレイン酸無水物及びコハク酸無水物、及び環式ナトリウムメタトリリン酸塩、並びにグリシドール及びクロロアセトアミドの混合物も好適である。

【0043】この反応は、水性又は無水状態のいずれかで実施され、触媒の添加は必要ない。

【0044】これらのアミノ反応性-化合物は、単独で又は互いに組み合わせて用いることができる。別の方法として、アミノ反応性-親水性化合物は、アリルグリシジルエーテルの添加の前にポリアミンへ加えることができる。この場合、好都合には、溶媒が用いられる。水が

好適な溶媒である。アリルグリシジルエーテルが、次いで、好適にはニート又はプロパノールのような溶媒を用いて溶液中で加えられる。

【0045】目的生成物は、アゾ化合物又はベルオキシドのような遊離基開始剤の存在下に、適切な開始温度、好適には50～80℃の温度で、ベルフルオロアルキルヨージドとプレポリマーの反応により得られる。ナトリウムメタビスルファイトは、好適にはヨウ素のヨウ化物への還元のために存在する。

【0046】溶媒が存在することができる；例えばアセトン、メチルエチルケトン若しくはメチルプロピルケトンのようなケトン類、又はエタノール、プロパノール若しくはブタノールのようなアルコールである。溶媒が用いられる場合、反応混合物の水での希釈の前に、それは留去することができる。この反応は、典型的には良好に攪拌しながら50～80℃で4～10時間にわたり実施される。得られた生成物混合物は、脱イオンされた水で十分に希釈し、固型分含量を15～40重量%及びフッ素含量を4～10%に調節する。

【0047】反応媒体の塩基性特性のために、有機ヨウ化物の多くは、反応の間に脱離される。プレポリマーは、したがって、ヨードプロボキシ及びベルフルオロアルキル部分へのアリルオキシ結合基を有する混合物として得られる。有機ヨウ化物の完全な脱離が所望ならば、水酸化ナトリウム若しくはカリウムのような強無機塩基又は1,8-ジアザピシクロ(5,4,0)ウンデカ-7-エンのような強有機塩基の添加が必要である。

【0048】アリルオキシ基への R_f-1 の付加は、ナトリウムジチオナイトを用いて、0～20℃の温度で実施することができる。Haung (Chin. J. Chem. 4, 350 and 358, (1990); Macromol Symp. 82, 67, 1994) は、 R_f-1 に基づくジチオナイトの1当量の使用が、 R_f-1 の末端不飽和化合物への付加のために必要であることを教示している。意外にも、単に0.02～0.5当量、好適には0.05～0.2当量が、アリルオキシ置換ポリアミドへの実質的に完全な付加を達成するのに十分であることが見出された。この方法の利点は、着色が少なく、有機化学的に結合したヨウ素が多く保持されることである。更に、この方法は、より高い水性希釈で実施することができる。 C_1-C_4 アルコール、ジメチルホルムアミドのようなアミド又はケトンのような水溶性溶媒4～10重量%を含む水性溶液中、0～40℃で、 R_f-1 に基づいて、ジチオナイト0.02～0.05当量、好適には0.05～0.2当量の存在下に、末端二重結合への R_f-1 の付加を実施することは、したがって、本発明の別の目的である。

【0049】有用なポリアミン出発材料は、約200～10,000の範囲の数平均分子量を有する。それらは、典型的には、1:1:0～1:2:1の範囲の比での4～300の第一、第二及び第三アミノ基を含むポリ

アルキレンイミンである。好適なものは、1,000～5,000の分子量を有するポリエチレンイミンである。これらのポリアミン出発材料は、商業的に入手し得る。

【0050】以下の実施例は、本発明の種々の実施態様を説明し、請求の範囲を制限していると解釈されるべきでない。実施例において、すべての部は、特に断らない限り、重量である。ベルフルオロアルキルヨージド C_nF_{2n+1} ($n=4\sim14$) は、商品名ZONYL (商標) TELA-L及びZONYL (商標) TELA-Nの下にDuPontから得られる。

【0051】それらは、以下の平均テロマー分布を有している。ZONYL (商標) TELA-L: $C_4=4\%$ 最大、 $C_6=50\pm3\%$ 、 $C_8=29\pm2\%$ 、 $C_{10}=11\pm2\%$ 、 $C_{12}=4\pm1\%$ 、 C_{14} 及びより高級=2%最大。ZONYL (商標) TELA-N: $C_6=6\%$ 、 $C_8=50\pm3\%$ 、 $C_{12}=11\pm2\%$ 、 C_{14} 及びより高級=4%最大、それぞれ。

【0052】相当するベルフルオロアルキルエチルヨージド、 $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2I$ は、商品名ZONYL (商標) TELB-L及びZONYL (商標) TELB-Nの下にDuPontから得られ、実質的にTELA-L及び-Nと同様なテロマー鎖長の分布を有する。

【0053】本発明の化合物が紙の撥油剤として用いられるとき、それらは、紙又は紙板に、慣用の方法、例えばバザング、噴霧又はサイズ加圧により紙上に0.02～0.5重量%の堆積量で、外部被覆として塗布される。フルオロ化学品に加えて、紙工業に用いられるいかなる慣用の結合剤—例えばポリマー性ラテックス結合剤、カルボキシメチルセルロース及びポリビニルアルコール—及びサイジング剤、例えばエトキシ化及び酸化スターチのような、イオン性及びノニオン性スターチ、並びにアルキル-ケテン-ダイマー (AKD) 又はアルキル-コハク酸無水物 (ASA) のような水性のサイジング剤が、存在することができる。

【0054】以下の実施例において、外部サイジング塗布は、以下の方法により実施することができる：製造物を、Werner Mathis laboratory padderを水平モードで用いて34 #water leaf紙に塗布した。試料を、サイジング剤として2% Penford 280 スターチ、キレート化剤としてChel (商標) DPTA 41 (Ciba Specialty Corp から) を標準方法で、共塗布した。紙のそれぞれの側を写真用乾燥機を用いて100℃で30秒乾燥した。

【0055】表面の撥油性は、TAPPIUM 557 OIL KIT TESTを用いて測定した。この試験方法は、表面張力34.5～22.0 dynes/cmを有するヒマシ油/ヘプタン/トルエンの12の異なる混合物を塗布することからなる。評価は、塗布後15秒以内に起こる透入に基づき；評価は1 (最低)～12で行った。

【0056】参照として組み込まれている米国特許5,

496、475の2欄に記載されているように、AFF F及びAR-AFFF剤は、液体濃縮物の形態で一般に販売されている。それらの濃縮物（それは、むしろ複雑な混合物（7欄、9～36行参照）である）は、分配器中で真水又は塩水で希釈され、泡として燃焼している液の上に噴霧される。

【0057】この薬剤、通常、いわゆる「3X6」及び「3X3」AR-AFFF濃縮物として販売され、工業的傾向は、後者に向かっているが、ここで数字は、それぞれガソリンのような非極性燃料又は極性燃料を含む火災を消化するために希釈された配合物で得られる濃度の*

Lodyne (商標) F-102R, Ciba Specialty Chemicalsから	5.6%
Lodyne (商標) F-204R, Ciba Specialty Chemicalsから	2.4%
Miratain (商標) -H2C-HA, Rhone-Poulencから	16%
Sipex (商標) OLS, Alcolacから	1.8%
Triton (商標) X-102, Rohm & Haas Comp.から	0.8%
ブチルカルビトール	10%
Keltrol (商標) BT, Kelco Comp. から	1.5%

この混合物は、AR-AFFF基本として実施例で参照される。

【0060】泡拡大割合 (Foam Expansion Ratio(FX R)) 及び4分の1流れ時間 (Quarter Drain Time(QD T)) の測定は、以下の方法を用いて実施された。AR-AFFFの3%溶液を、海水又は水道水で調製した。試験溶液を、計量された液体容器へ真空中に流し込んだ；下記図1参照。試験溶液の容量を100mlに調整した。試験溶液を、圧縮窒素を用いて、40psiに加圧した。圧縮空気を開き33psiに調整した。試験溶液を、ノズルでの泡形成の前に混合口で空気と混合した。泡の容量を1,000ml傾斜シリンダーで測定した。泡の泡拡大割合を、初めの試験溶液の容量に対する全泡容量の比として測定した。4分の1流れ時間は、泡から流れ出た水25mlを集めるに要する時間として測定した。それぞれの試験測定は2回行い平均して記載した。

【0061】熱2-プロパノール上の泡寿命は、以下の方法を用いて測定した。AR-AFFFの3%溶液を、海水又は水道水で調製した。試験溶液を、計量された液体容器へ真空中に流し込んだ；下記図1参照。試験溶液の容量を75mlに調整した。試験溶液を、圧縮窒素を用いて、40psiに加圧した。圧縮空気を開き33psiに調整した。試験溶液を、ノズルでの泡形成の前に混合口で空気と混合した。6.5インチ×10インチのバイレックスガラス鍋へ2-プロパノール250mlを70℃で加えた。試験溶液を、熱2-プロパノール上に泡として排出し、その表面を完全に覆う覆いを形成させた。泡寿命は、泡領域の50%が崩壊するに要する時間として測定した。それぞれの試験測定は2回行い平均比として記載した。

【0062】測定方法

アリルグリシジルエーテルとポリエチレンアミンの反応

*重量%を示している。

【0058】AR-AFFF剤中の泡安定剤として、発明の化合物が用いられるとき、それらは慣用のAFF F及びAR-AFFF配合物に加えられる。泡安定剤の量は、典型的には3X3AR-AFFFで、活性物質の1～4重量%の範囲で用いられる。したがって、最終配合物のフロオロの10～約40%が、泡安定剤から誘導される。

【0059】新規な泡安定剤の効果を試験するために、いかなる泡安定剤も含まない以下の基本AR-AFFFが、用いられる：

Lodyne (商標) F-102R, Ciba Specialty Chemicalsから	5.6%
Lodyne (商標) F-204R, Ciba Specialty Chemicalsから	2.4%
Miratain (商標) -H2C-HA, Rhone-Poulencから	16%
Sipex (商標) OLS, Alcolacから	1.8%
Triton (商標) X-102, Rohm & Haas Comp.から	0.8%
ブチルカルビトール	10%
Keltrol (商標) BT, Kelco Comp. から	1.5%

の進行は、ガスクロマトグラフィより追跡した。反応

20 は、アリルグリシジルエーテルをもはや検出できなくなるまで、継続した。

【0063】ZONYL (商標) TELA-Lの消費は、FID検出器を有するHP5890GC及びSupelco SPB-1, 60メッシュ/0.5mm, 3.0mカラムを用いるガスクロマトグラフィにより追跡した。

【0064】クロリドイオン及びヨードイオンの検出は、以下に記載の滴定により実施した：

装置：Brinkmann 自動滴定装置、モデルE436；Fisher Ag/AgCl参照電極；Fisher Silver Billet 指示電極；Aldrich 標準AgCl。

方法：1) クロリド又はヨードの試料約0.2gを、200mlビーカー中へ秤量し、水150mlで希釈し、氷酢酸1mlを加えた。

2) 750mVで0.1023MのAgNO₃m「2」の速度で滴定した。

計算：転換% (C¹⁻に基づいて) = (ml×M×(全R×n質量)×100%) / [(試料g) (クロロ酢酸mmo1)]

40 転換% (I⁻に基づいて) = (ml×M×(全R×n質量)×100%) / [(試料g) (R, Imol)]

【0065】

【実施例1】実施例1

A：ポリ- (N-2-ヒドロキシ-4-オキサー-6, 7-エンヘブチル) ポリエチレンイミン (=ポリ-アリアルオキシーPEI) の製造

ポリエチレンイミン、Mn1200 (Epomin (商標) SP-012、日本触媒から) 100.0g (83.3mmo1) 及び脱イオン水25.0gを、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。混合物を攪拌しながら加熱した。温度が65℃に達したとき、

アリルグリシジルエーテル28.5g(250mmol)を1時間にわたり加えた。次いで、反応混合物を65℃で2時間攪拌した。アリルグリシジルエーテルの消費をガスクロマトグラフィにより追跡した。典型的には、この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

【0066】B:ポリ- $(N-2-ヒドロキシ-4-オキサー[6,7-エン及び6-ヨード]-7-R_f-ヘプチル-N-カルボキシメチレンポリ(エチレンイミン)) (=ポリ-R_f-PEI-カルボン酸)$ の製造

実施例1Aからブレポリマー15.0g(24.4mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入し、加熱した。温度が65℃に達したとき、クロロ酢酸ナトリウム塩18.0g(154mmol)及び脱イオン水5.0gをフラスコへ加えた。40℃から100℃への温度増加が観察された。温度上昇が落ち着いたとき、反応混合物を攪拌しながら75℃に3時間保持した。反応の完結は、硝酸銀によるクロリド滴定により決定した。次いで、温度を80℃に上昇させ、ベルフルオロアルキルヨージド(ZONYL TELA-N)12.78g(22.0mmol)及びナトリウムメタビスルファイト0.46g(2.4mmol)を、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.19g(1mmol)と一緒に加えた。1時間後、脱イオン水3.5gを加え、混合物の粘度を低下させた。80℃で、攪拌を5時間続けた。5時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分28重量%及びF5.0%に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_f -ヨージドの転換は、95%であった。

【0067】2. 実施例2~3

実施例1の方法により、表1に示したクロロ酢酸ナトリウム及びベルフルオロアルキルヨージドの比で、生成物を製造した。

【0068】3. 実施例4

A:ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

ポリエチレンイミン、Mn1200(Epomin(商標)SP-012, Aceto Corporationから)100.0g(83.3mmol)及び脱イオン水25.0gを、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物の温度は65℃に上昇し、アリルグリシジルエーテル19.0g(167mmol)を1時間にわたり加えた。次いで、反応混合物を65℃で2時間攪拌した。この時間の後に、ガスクロマトグラフィにより追跡ではアリルグリシジルエーテルの転換は完了していた。典型的には、この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

【0069】B:ポリ- R_f-PEI -カルボン酸の製造

実施例4Aからブレポリマー15.0g(17.4mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。この丸底フラスコに、クロロ酢酸

ナトリウム塩20.2g(174mmol)及び脱イオン水5.0gを加えた。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。3時間後、ZONYL TELA-Nの9.09g(15.6mmol)を、ナトリウムメタビスルファイト0.33g(1.7mmol)を、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.13g(0.69mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下で80℃で5時間攪拌した。5時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分27重量%及びF5.0%に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_f -ヨージドの転換は、95%であった。

【0070】実施例5及び6

実施例4の方法により、表1に示したクロロ酢酸ナトリウム及びベルフルオロアルキルヨージドの比を用いて、生成物を製造した。

【0071】実施例7

A:ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

ポリエチレンイミン、Mn1200(Epomin(商標)SP-012, Aceto Corporationから)100.0g(83.3mmol)及び脱イオン水20.0gを、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物の温度は65℃に達し、アリルグリシジルエーテル9.51g(83.3mmol)を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、アリルグリシジルエーテルの転換は完結した。この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

【0072】B:ポリ- R_f-PEI -カルボン酸の製造

実施例5Aからブレポリマー15.0g(9.6mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。この丸底フラスコに、クロロ酢酸ナトリウム塩11.2g(96mmol)及び脱イオン水5.0gを加えた。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この丸底フラスコに、ベルフルオロアルキルヨージド(ZONYL TELA-N)5.05g(8.68mmol)を、ナトリウムメタビスルファイト0.18g(0.9mmol)及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.1g(0.53mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。5時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分34重量%及びF3.6%に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_f -ヨージドの転換は、94%であった。

【0073】実施例8

A:ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

ポリエチレンイミン、Mn2000(Aldrichから)の50重量%水性溶液20.0g(5mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。温度は65℃に上昇し、アリルグリシジルエーテル2.85g(25mmol)を約1時間にわたり加えた。

反応混合物を65℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、アリルグリシジルエーテルの消費は完結した。この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

【0074】B: ポリ- R_f -PEI-カルボン酸の製造

実施例8Aからプレポリマー13.4g (11.1mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。この丸底フラスコに、クロロ酢酸ナトリウム塩3.22g (27.6mmol)を加え、反応混合物を75℃に加熱し3時間攪拌した。次いで、ZONYL TELA-L5.1g (10mmol)を、ナトリウムメタビスルファイト0.21g (1.1mmol)及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.09g

(0.45mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。5時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分20重量%及びF4.2%に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_f -ヨージドの転換は、96%であった。

【0075】実施例9

実施例8の方法により、ZONYL TELA-Lに代えて、示された R_f 分布を有するZONYL TELA-Nを用いて、生成物を製造した。

【0076】実施例10

A: ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

ポリエチレンイミン、Mn700 (Aldrich Chemicalsから)の60.0g (85.7mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物の温度は65℃に上昇し、アリルグリシジルエーテル19.56g (171mmol)を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、アリルグリシジルエーテルの転換は完結した。この生成物は単離せずに次工程で直接用いた。

【0077】B: ポリ- R_f -PEI-カルボン酸の製造

実施例10Aからプレポリマー30g (54.4mmol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。これに、クロロ酢酸ナトリウム塩25.3g (218mmol)及び脱イオン水9.5gを加えた。反応混合物を75℃に加熱し3時間攪拌した。次いで、ZONYL TELA-N7.7g (13mmol)を、ナトリウムメタビスルファイト0.28g (1.5mmol)及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.11g (0.59mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。5時間後、混合物を室温に冷却し、水を加え、固型分24重量%及びF5.1%に調節した。ガスクロマトグラフィで測定した R_f -ヨージドの転換は、95%であった。

【0078】実施例11

A: ポリ- (アリルオキシ-PEI) の製造

Epomin (商標) SP-012 (ポリエチレンイミン、Mn1200、Aceto Corporationから) 50.0g (0.04166mol) 及び脱イオン水12.5gを、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。温度が65℃に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル23.77g (0.2083mol)を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

【0079】B: ポリ- R_f -PEI-カルボン酸の製造

実施例11Aからの生成物25.0g (二重結合当量に基づいて0.06036mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩28.7g (0.2414mol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ZONYL TELA-N (DuPontから) 31.61g (0.0543mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト1.15g (6.034mmol) 及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN) 0.46g (0.241mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。反応混合物を脱イオン水100gで希釈し、固型分39重量%及びF9.1%を得た。

【0080】実施例12

A: ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

Lupasol (商標) G-35 (ポリエチレンイミン、Mn1800、BASFから) 100.0g (0.025mol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。温度が65℃に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル14.3g (0.125mol)を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

【0081】B: ポリ- R_f -PEI-カルボン酸の製造

実施例12Aからの生成物41.6g (0.03734mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩17.75g (0.149mol)を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ZONYL TELA-N (DuPontから) 19.56g (0.0336mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.71g (3.73mmol) 及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN) 0.229g (1.49mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、反応は、ガスクロマトグラフィにより完結していた。反応混合物に脱イオン水150g

を加え、固型分26.7重量%及びF5.1%を得た。

【0082】実施例13

A: ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

Lupasol (商標) PR-8515 (ポリエチレンイミン、Mn 1800、BASFから) 65.0g (0.0361mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。混合物を65℃に加熱し、アリルグリシジルエーテル18.54g (0.1625mol) を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65℃で2時間攪拌し、ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結していた。

【0083】B: ポリ-R_f-PEI-カルボン酸の製造

実施例13Aからの生成物15.5g (0.02877mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩23.46g (0.2013mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ZONYL TELA-L (DuPontから) 13.0g (0.02589mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.55g (2.88mmol)、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.22g (1.15mmol) 及び1-プロパノール1.0gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。反応混合物に脱イオン水70gを加え、固型分28.6重量%及びF5.68%を得た。

【0084】実施例14: C₆F₁₃- (アリルオキシ/ヨードプロピル)-置換ポリアミノ-ポリ酸の製造

A: ポリ-アリルオキシ-PEIの製造

Lupasol (商標) G-20 (ポリエチレンイミン、Mn 1

200、BASFから) 100.0g (0.0833mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。温度が65℃に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル38.03g (0.333mol) を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

【0085】B: ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサー-[6,7-エン及び6-ヨード]-7-ペルフルオロヘキシル-ヘプチル)-N-カルボキシメチルポリ- (エチレンイミン) の製造

実施例14Aからの生成物24.6g (0.0565mol) 及びクロロ酢酸ナトリウム塩34.57g (0.2968mol) を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに脱イオン水12.0gと一緒に導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ペルフルオロヘキシルヨード22.69g (0.051mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト1.07g (5.65mmol)、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.43g (2.26mmol) 及び1-プロパノール2.0gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。反応混合物に脱イオン水65g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル5.0gを加え、固型分49.0重量%及びF7.5%を得た。

【0086】実施例1~14の配合物を表1にまとめた。

【0087】

30 【表1】

表 1

実施例 番号	ポリアミン			反応体当量			生成物の 3°N/2°N/RF/-COOH の比	結合 ヨ-F% (Q=Q1)
	MW ¹	N eq. ²			AGE	R ₁ ³	COOH	
		1°	2°	3° ⁴				
1	1200	7	14	7	3	2.7	19	7/6/2.7/19
2	1200	7	14	7	3	2.7	10	7/15/2.7/10
3	1200	7	14	7	3	2.7	5	7/20/2.7/5
4	1200	7	14	7	2	1.8	20	7/6/1.8/20
5	1200	7	14	7	2	1.8	10	7/18/1.8/10
6	1200	7	14	7	2	1.8	5	7/21/1.8/5
7	1200	7	14	7	1	0.9	10	7/17/0.9/10
8	2000	12	23	11	5	4.5 ⁴	10	11/31/4.5/10
9	2000	12	23	11	5	4.5	10	11/31/4.5/10
10	700	4	8	4	2	1.8	8	4/6/1.8/8
11	1200	7	14	7	5	4.5	20	7/3/4.5/20
12	1800	11	20	11	5	4.5	20	11/17/4.5/20
13	1800	11	20	11	4.5	4.5 ⁴	32	11/6/4.5/32
14	1200	7	14	7	4	3.6 ⁵	32	7/3/3.6/21.0

【0088】1) : 数平均分子量

2) : 評価された第一、第二及び第三アミン

3) : 全評価残留アミン含量

4) : ZONYL TELA-L

5) : ベルフルオロヘキシルヨージド

【0089】実施例15

海水での泡安定剤の効果(配合物中F 0.8%)

泡安定剤としての化合物の効果を、前述の0.6%水準

のAR-AFFF配合物と0.2%F水準の実施例1~

14の泡安定剤を配合することによりAR-AFFF濃*30

表 2

* 縮物を調製することにより測定した。泡拡大割合、4分の1流れ時間及び熱2-プロパノール上での泡寿命を、海水中に3%濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。泡安定剤なしのAR-AFFF基本試料を対照(実施例15p)とした。数個の試料(1、4、8、10、11及び13)は、熱2-プロパノール上で優れた泡寿命を示した。

【0090】

【表2】

実施例	実施例番号 の化合物	泡拡大割合	4分の1 流れ時間 (min)	熱2-プロパノール 上での泡寿命 (min)
15a	1	6.5	10:58	46:13
15b	2	5.6	9:39	7:30
15c	3	6.5	11:33	2:16
15d	4	6.5	11:06	37:50
15e	5	6.6	11:21	26:53
15f	6	6.6	11:05	1:56
15g	7	6.0	9:45	6:30
15h	8	6.3	10:25	32:50
15i	9	6.4	10:44	26:38
15j	10	6.4	11:01	35:58
15k	11	5.8	11:22	32:30
15l	12	6.0	10:45	3:18
15m	13	6.5	10:44	30:00
15n	14	7.0	11:53	24:16
15p	対照	7.0	9:30	0:38

【0091】5. 実施例16

ポリ-ヘルフルオロアルキル-置換ポリ-（アミン-酸）の試料（実施例1、6、7及び9）は、前述のサイズ加圧塗布を用いて外部紙サイズとして評価したオイルキット番号（Oil Kit Numbers）は、塗布されたフッ素水準で記載した。

【0092】

【表3】

表3

実施例	実施例の化合物番号	% F	Oil Kit #
16a	1	0.07	3
		0.10	6
16b	6	0.07	0
		0.10	2
16c	7	0.07	6
		0.10	6
16d	9	0.07	6
		0.10	7

【0093】6. 実施例17

ポリ-R_f-置換ポリ（アミン-スルホン酸）の製造
A：ポリ-アリルオキシ-PEIの製造
ポリエチレンイミン、Mn1200（Lupasol（商標）G-20、BASFから）404.8g（0.337mol）を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。温度が65℃に上昇したとき、アリルグリシジルエーテル115.47g（1.012mol）を約1時間にわたり加えた。反応混合物を65℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより追跡して、その時間の後、反応は完結した。

【0094】B：ポリ-N-（2-ヒドロキシ-4-オキサー〔6.7-エン及び6-ヨード〕-7-R_f-ヘブチル）-N-（2-ヒドロキシ-3-スルホン酸プロピル）ポリ-（エチレンイミン）の製造

実施例17Aからの生成物16.6g（0.03071mol）及び3-クロロ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩40.2g（0.1944mol）を、脱イオン水12.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ヘルフルオロアルキルヨージド（ZONYL TELA-L、DuPontから）14.0g（0.0276mol）を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.58g（3.07mmol）及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル（AIBN）0.24g（1.23mmol）と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水25g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル3.25gを加

え、固型分59.6重量%の生成物を得た。

【0095】7. 実施例18

ポリ-N-（2-ヒドロキシ-4-オキサー〔6.7-エン及び6-ヨード〕-7-フルオロヘキシル-ヘブチル）-N-カルボキシメチル-N-アミドメチルポリ-（エチレンイミン）の製造

実施例17Aからの生成物12.1g（0.02239mol）及びクロロ酢酸ナトリウム塩8.68g（0.07455mol）及び2-クロロアセトアミド6.97g（0.07455mol）を、脱イオン水3.0g及び50%水酸化ナトリウム2.1g（0.027mol）と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ヘルフルオロヘキシルヨージド8.99g（0.0201mol）を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.48g（2.01mmol）、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル（AIBN）0.17g（0.896mmol）及び1-プロパノール1.3gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水20.5g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル1.98gを加え、固型分56.6重量%及びF7.5%の生成物を得た。

【0096】8. 実施例19

ポリ-N-（2-ヒドロキシ-4-オキサー〔6.7-エン及び6-ヨード〕-7-ヘルフルオロヘキシル-ヘブチル）-N-カルボキシメチル-N-アミドメチルポリ-（エチレンイミン）の製造

実施例17Aからの生成物11.9g（0.022mol）及びクロロ酢酸ナトリウム塩12.8g（0.110mol）及び2-クロロアセトアミド3.49g（0.0365mol）を、脱イオン水4.0g及び50%水酸化ナトリウム1.0g（0.0125mol）と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ヘルフルオロヘキシルヨージド8.84g（0.0198mol）を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.42g（2.2mmol）、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル（AIBN）0.17g（0.88mmol）及び1-プロパノール1.5gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水19.5g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル1.95gを加え、固型分52.9重量%及びF7.5%の生成物を得た。

【0097】9. 実施例20

ポリ-N-（2-ヒドロキシ-4-オキサー〔6.7-エン及び6-ヨード〕-7-ヘルフルオロヘキシル

ーヘブチル)ーNーカルボキシメチルーNー(2ーヒドロキシー3ートリメチルアンモニウムプロピル)ポリー(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物11.1g(0.0205mol)、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド(Quab 151 Degussaから)7.32g、クロロ酢酸ナトリウム塩7.97g(0.0685mol)及び2ークロロアセトアミド3.2g(0.0342mol)を、脱イオン水3.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ヘルフルオロヘキシルヨージド8.23g(0.01845mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.39g(2.05mmol)、2,2'ーアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.17g(0.82mmol)及び1ープロパノール0.6gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水18.1g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル1.86gを加え、固型分56.6重量%及びF7.3%の生成物を得た。

【0098】実施例21

ポリーNー(2ーヒドロキシー4ーオキサー〔6.7ーエン及び6ーヨードー〕ー7ーヘルフルオロヘキシルーヘブチル)ーNーカルボキシメチルーNートリホスファートポリー(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物15.6g(0.02889mol)、ナトリウムトリメタホスファート14.65g(0.0479mol)及びクロロ酢酸ナトリウム塩16.8g(0.144mol)を、脱イオン水7.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ヘルフルオロアルキルヨージド(ZONYL TELAーL (DuPontから))13.2g(0.02597mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.55g(2.89mmol)、2,2'ーアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.22g(1.1mmol)及び1ープロパノール1.5gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水34.78g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル3.2gを加え、固型分55.9重量%及びF7.1%の生成物を得た。

【0099】10. 実施例22

ポリーNー(2ーヒドロキシー4ーオキサー〔6.7ーエン及び6ーヨードー〕ー7ーR_fーヘブチル)ーNーカルボキシメチルーNートリホスファートポリー(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物16.0g(0.0296mo 50

1)、ナトリウムトリメタホスファート(Monsantoから)30.18g(0.0987mol)及びクロロ酢酸ナトリウム塩11.48g(0.0987mol)を、脱イオン水8.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ヘルフルオロアルキルヨージド(ZONYL TELAーL (DuPontから))13.55g(0.02667mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.56g(2.96mmol)、2,2'ーアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.23g(1.1mmol)及び1ープロパノール1.5gと一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水24.7g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル3.28gを加え、固型分65.0重量%及びF7.18%の生成物を得た。

【0100】11. 実施例23

ポリーNー(2ーヒドロキシー4ーオキサー〔6.7ーエン及び6ーヨードー〕ー7ーR_fーヘブチル)ーNーカルボキシメチルーNー2,3ージヒドロキシプロピルポリー(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物20.6g(0.0381mol)、グリシドール9.81g(0.127mol)及びクロロ酢酸ナトリウム塩15.1g(0.127mol)を、脱イオン水7.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ヘルフルオロアルキルヨージド(ZONYL TELAーL (DuPontから))17.4g(0.0349mol)を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト0.72g(3.81mmol)及び2,2'ーアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.29g(1.524mmol)と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に80℃で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水56.1g及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル3.9gを加え、固型分47.9重量%及びF7.7%の生成物を得た。

【0101】実施例24

ポリーNー(2ーヒドロキシー4ーオキサー〔6.7ーエン及び6ーヨードー〕ー7ーR_fーヘブチル)ーNーアミドメチレンーNートリホスファートポリー(エチレンイミン)の製造

実施例17Aからの生成物16.2g(0.03mol)、ナトリウムトリメタホスファート(Monsantoから)29.0g(0.0949mol)及び2ークロロアセトアミド8.9g(0.0949mol)を、脱イオン水7.0gと一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を75℃に加熱

し、3時間攪拌した。この時間に、ベルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPontから)) 13.7 g (0.027 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.57 g (2.99 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.23 g (1.12 mmol) 及び1-プロパノール 2.0 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 °C で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 26.9 g 及びトリブロビレングリコールモノメチルエーテル 3.26 g を加え、固型分 58.98 重量% 及び F 6.98 % の生成物を得た。

【0102】12. 実施例25

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6, 7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-アミドメチレン-ポリ(エチレンイミン)の製造
実施例17Aからの生成物 15.1 g (0.0279 mol) 及び2-クロロアセトアミド 16.5 g (0.177 mol) を、脱イオン水 6.0 g と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 75 °C に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ベルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPontから)) 12.8 g (0.0251 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.53 g (2.79 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.21 g (1.1 mmol) 及び1-プロパノール 1.9 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 °C で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラフィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 45.4 g 及びトリブロビレングリコールモノメチルエーテル 3.0 g を加え、固型分 43.7 重量% 及び F 7.3 % の生成物を得た。

【0103】13. 実施例26

ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6, 7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-アミドメチレン-N-2, 3-ジヒドロキシプロピルポリ(エチレンイミン)の製造
実施例17Aからの生成物 12.7 g (0.02349 mol)、グリシドール 5.74 g (0.0744 mol) 及び2-クロロアセトアミド 6.96 g (0.0744 mol) を、脱イオン水 3.0 g と一緒に攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付フラスコに導入した。反応混合物を 75 °C に加熱し、3時間攪拌した。この時間に、ベルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-L (DuPontから)) 10.7 g (0.0211 mol) を、この混合物にナトリウムメタビスルファイト 0.47 g (2.35 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.23 g (1.12 mmol) 及び1-プロパノール 1.2 g と一緒に加えた。反応混合物を窒素下に 80 °C で5時間攪拌した。この時間に、ガスクロマトグラ

フィにより反応は完結していた。次いで、反応混合物に脱イオン水 41.8 g 及びトリブロビレングリコールモノメチルエーテル 2.55 g を加え、固型分 28.8 重量% 及び F 7.3 % の生成物を得た。

【0104】14. 実施例27

ポリ-R_F-ポリ(アミノスルホン酸)の製造
ポリ-N-(2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6, 7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル)-N-エチルスルホン酸ポリ(エチレンイミン)

例1: A. ポリエチレンイミンとビニルスルホン酸ナトリウム塩との反応

ポリエチレンイミン (Luposol (商標) G-20、無水、Mn=1200、BASFから) 10 g (7.7 mmol) を、丸底フラスコに、ビニルスルホン酸ナトリウム塩 (50 % 水性溶液) 49.9 g (92.4 mmol) と一緒に導入した。この混合物を 80 °C で12時間攪拌した。12時間後、水を真空下に留去し、生成物 33.2 g を得た。

【0105】例2: B. AGEとポリエチレンイミン-ビニルスルホン酸ナトリウム塩付加物との反応

脱イオン水 5.3 g に溶解した 27A で得たポリエチレンイミン-ビニルスルホン酸ナトリウム塩付加物 9.0 g (3.8 mmol) の水性溶液を、55 °C に加熱した。この溶液に、AGE (アリルグリシジルエーテル) 0.86 g (7.6 mmol) を、滴下ロートを用いて、加えた。AGE が消費されるまで加熱を続けた。AGE の消費は、ガスクロマトグラフィで追跡した。14.9 g (98 %) の収率で生成物溶液を得た。

【0106】C. ポリアリルオキシポリエチレンイミン-ポリビニルスルホン酸塩とベルフルオロアルキルヨージドの反応

工程Bからのポリアリルオキシポリエチレンイミン-ポリビニルスルホン酸ナトリウム塩 14.9 g (7.4 mmol)、ベルフルオロアルキルヨージド (ZONYL TELA-A) 4.25 g (7.2 mmol) 及びn-プロパノール 0.75 g を、攪拌しながら 85 °C に加熱した。ナトリウムメタビスルファイト 0.14 g (0.74 mmol) 及びVAZO (商標) 67 の 57 mg を同時に加えた。混合物を 85 °C で1夜攪拌した。一夜攪拌した後、反応混合物を水 10 ml で希釈した。生成物 29.1 g (97 %) を得た。

【0107】15. 実施例28

ポリ-N-2-ヒドロキシ-4-オキサ-[6, 7-エン及び-6-ヨード]-7-R_F-ヘプチル-N-カルボキシエチルポリ(エチレンイミン)の製造

A. ポリエチレンイミンとアクリル酸との反応

ポリエチレンイミン (PEI: MW=1200) 13.0 g を含む反応器に、アクリル酸 8.6 g を、40 °C で、攪拌しながら導入した。この混合物を 75 °C に加熱し、14時間維持し、黄色、粘稠溶液を得た。ガスクロマトグラフィで、アクリル酸の消失確認した。生成物への転換は 91 % であった。PEI-アクリル酸付加物の構造

は、 ^1H NMR (500 mhz, CD_3OD): $\delta=3.77$
($-\text{CH}_2\text{COO}-$, 2H), 2.40 (t, $-\text{NR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$, 2H), 2.6-3.1 (bm, $-\text{NR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2-$, 4H) により確認した。

【0108】B. PEI-アクリル酸付加物とアリルグリシルエーテルとの反応

50%水酸化ナトリウム6.3g (78.5 mmol) 及び工程AからのPEI-アクリル酸付加物23.4g

(6.54 mmol) の混合物を含む反応フラスコを65℃に加熱し、アリルグリシルエーテル (AGE) 2.2g (19.6 mmol) をシリンジにより加えた。4.5時間後、0.53 mmSPB-5 ポリシリキサンカラム30m によるGC分析は、残留エポキシドが痕跡であることを示した。PEI-アクリル酸-アリルグリシルエーテル付加物の構造は、 ^1H NMRにより確認した。

【0109】C. PEI-アクリル酸-アリルグリシルエーテル付加物と R_f -エーテルの反応

工程BからのPEI-アクリル酸-アリルグリシルエーテル付加物10.2g (20.8 mmol) を含む反応フ

ラスコに、ナトリウムビスルファイト0.1g (0.6 * 20

表 4

* 54 mmol)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピニトリル) (DuPontのVAZO-67) 0.05g (0.26 mmol)、n-プロパノール1.5g 及び $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ の47.0%、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ の37.2%、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$ の11.8%、 $\text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{I}$ の3.0%、 $\text{C}_{14}\text{F}_{31}\text{I}$ の0.8% 及び $\text{C}_{18}\text{F}_{39}\text{I}$ の0.2%の相応する分布を有するペルフルオロアルキルエーテル (DuPontのZONYL TELA L) 10.2g (20.8 mmol) を導入した。混合物を、77~80℃に加熱し、2時間後に更なるナトリウムビスルファイト及びVAZO-67 (0.1g 及び0.05g、それぞれ) を加えた。更なる4時間後、ガスクロマトグラフィーに基づき、ペルフルオロアルキルエーテルの2.7重量%が未反応であった。脱イオン水39.7gを加え、pH9を有する、透明なややコハク色液体 (80.0g、95%収率) を得た。

【0110】実施例17~28の配合物を表4にまとめた。

【0111】

【表4】

実施 例番 号	ポリアミン 反応体 MWn			反応体等価物			生成物中の $3^{\circ}\text{N}/2^{\circ}\text{N}^{\dagger}/\text{RF}/\text{HY}$ の比	結合 ヨウ素% $\text{QF}=\text{QF1}$
	N eq. $1^{\circ}/2^{\circ}/3^{\circ}2$			AGE	R_f	親水性=HY		
17	7	14	7	3	2.7 ⁴	HPS 19	7/6 /2.7/19	59
18	7	14	7	3	2.7 ⁵	CAC 10 + CA 10	7/5/2.7/20	69
19	7	14	7	3	2.7 ⁵	CAC 15+ CA 5	7/5/2.7/20	76
20	7	14	7	3	2.7 ⁵	QUAB 5 + CAC 10 + CA 5	7/5/2.7/20	75
21	7	14	7	3	2.7 ⁴	TMP 5 + CAC15	7/5/2.7/20	50
22	7	14	7	3	2.7 ⁴	TMP 10 + CAC 10	7/5/2.7/20	14
23	7	14	7	3	2.7 ⁴	GLY 10 + CAC 10	7/5/2.7/20	21
24	7	14	7	3	2.7 ⁴	TMP 10 + CA10	7/5/2.7/20	21
25	7	14	7	3	2.7 ⁴	CA 19	7/6/2.7/19	検出せず
26	7	14	7	3	2.7 ⁴	GLY 10 + ACA 10	7/5/2.7/20	27
27	7	14	7	2.0	1.9 ⁴	VSA 12	7/18/1.9/12	検出せず
28	7	14	7	3	2.7	AA 12	7/18/2.7/12	検出せず

【0112】1): 数平均分子量

2): 評価した第一、第二及び第三アミノ基の比

3): 全評価残留第二アミン含量

4): ZONYL TELA-L

5): ペルフルオロヘキシルエーテル

HPS=3-クロロ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸; CA=2-クロロアセトアミド; CAC=クロロ酢酸ナトリウム; QUAB=グリシルトリメチルアンモニウムクロリド (Quab151); TMP=ナトリウムトリメタホスファート; GLY=グリシド-

ル；VSA=ビニルスルホン酸；AA=アクリル酸

【0113】(2) 実施例29

海水での泡安定剤の効果（配合物中F0.8%）

泡安定剤としての化合物の効果を、前述の0.6%水準のAR-AFFF配合物と0.2%F水準の実施例17～28の泡安定剤を配合することによりAR-AFFF濃縮物を調製することにより測定した。泡拡大割合、4分の1流れ時間及び熱2-プロパノール上での泡寿命 *

表5

実施例番号	泡安定剤 実施例番号	泡拡大 割合	4分の1 流れ時間 (min)	熱2-プロパ ノール上での 泡寿命 (min)	熱アセトン 上での 泡寿命 (min)
29a	17			7:44	7:18
29b	18	6.8	10:42	19:4	>60
29c	19	7.0	11:04	24:4	>60
29d	20	7.4	10:3	25:27	>48
29e	21	7.2	11:29	58:18	>60
29f	22	7.0	11:02	37:19	>60
29g	27	6.4	9:29	24:00	n. det.
29h	28	6.7	12:20	15:00	n. det.
29i	DYNAX 5011	7.5	10:32	28:00	50
29p	なし	7.0	9:30	0:38	3:00

【0115】17. 実施例30

水道水での泡安定剤の効果（配合物中F0.8%）

泡安定剤としての化合物の効果を、前述の0.6%水準のAR-AFFF配合物と0.2%F水準の実施例17～28の泡安定剤を配合することによりAR-AFFF濃縮物を調製することにより測定した。泡拡大割合、4分の1流れ時間及び熱2-プロパノール上での泡寿命

＊を、海水中に3%濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。市販の泡安定剤、DYNAX5011（Dynax Corp. Elmford, NY）及び泡安定剤なしのAR-AFFF基本試料を対照（実施例29i及び29p）とした。結果を表5にまとめた。

【0114】

【表5】

を、海水中に3%濃縮物を含む予備混合物を用いて測定した。市販の泡安定剤、DYNAX5011（Dynax Corp. Elmford, NY）及び泡安定剤なしのAR-AFFF基本試料を対照（実施例30i及び30p）とした。結果を表6にまとめた。

【0116】

【表6】

表 6

実施例 番号	泡安定剤 実施例番号	泡拡大 割合	4分の1 流れ時間 (min)	熱2-プロパノール 上での泡寿命 (min)	熱アセトン 上での 泡寿命 (min)
30a	17	7.2	10:55	1:33	25
30b	18	7.0	10:39	34:0	>60.
30c	19	7.2	10:00	19:51	>45
30d	20	7.8	11:00	18:3	>60
30e	21	8.0	10:55	31:06	>60.
30f	22	7.5	10:0	60:0	>60
30g	27	6.9	9:39	22:00	n. det.
30h	28	7.5	11:22	8:40	n. det.
30i	DYNAX 5011	7.3	12:00	44:00	>60
30p	なし	8.3	8:30	0:23	18:00

【0117】(i) 実施例31

以下の実施例は、PEIへのR_fヨージドの直接付加、次いでクロロ酢酸ナトリウムとの反応による泡安定剤の製造を記載した。

A：PEIとベルフルオロエチルヨージドとの反応ポリマー（N-1, 1, 2-トリヒドロ-3-フルオロ-3-ベルフルオロアルキルアリル）-エチレンイミンの製造

85℃で、ベルフルオロエチルヨージド（ZONYL TELB-L）10.0g（19.0mmol）を、ポリエチレンイミン、Mn1200（Lupasol（商標）G-20、BASFから）8.2g（195m当量）及びヘキシレングリコール3.0gの透明溶液に加えた。混合物を攪拌しながら103℃に加熱し、6時間維持し、水溶性の黒色粘稠な生成物を得た。ガスクロマトグラフィによりベルフルオロエチルヨージドの5モル%未満が残り、硝酸銀滴定により測定されたように、イオン性ヨージドの95モル%が得られた。次いで、生成物を集め、97%収量であった。

¹HNMR（CD₃OD、500MHz）：2.6-3.2（4H, b m, -CH₂CH₂-），3.5（bm, 2H, -CH₂CH-），6.02（1H, bm, -CH=CF-）；¹³CNMR（CD₃OD、300MHz）：δ 47.3（-CH₂CH-），47.5及び52.4（-CH₂CH₂-），110.1（CH=CF-），110.2-120.3（CF），150.5（-CF=），¹⁹F（CD₃OD、300MHz）：-83.2（3F, CF₃），-115.4（2F, F₂），-119.6（2F, F₂），-123.1~-125.4（8F, C₃~C₆），-129.7（1F, C₆）

【0118】B：カルボキシ化

ポリマー（N-1, 1, 2-トリヒドロ-3-フルオロ-3-ベルフルオロアルキルアリル）-（N-カルボキシメチル）エチレンイミンの製造

クロロ酢酸ナトリウム（13.3g、114.1mmol）を、上記に得た生成物混合物に加えた。反応混合物を84℃で4~5時間加熱し、その時点で、硝酸銀滴定に基づいて、クロリドの定量を行った。水溶性生成物を98%収率で得た。NMRスペクトルにより、カルボキシ化を確認した。

【0119】実施例32

以下の実施例は、塩基の存在下で少量のジチオナイトを用いるアリル性不飽和へのR_f-ヨージド付加の新規な低温方法を示した。

ポリマーN-（2-ヒドロキシ-4-オキサ-〔6, 7-エン及び6-ヨード〕-7-R_f-ヘプチル）-N-カルボキシメチレンポリマー（エチレンイミン）（=ポリマーR_f-PEI-カルボン酸）の製造

実施例1Aからのプレポリマー15.0g（24.4mmol）を、攪拌装置、窒素導入管及び加熱制御装置付丸底フラスコに導入し、50℃に加熱した。次いで、脱イオン水27g中のクロロ酢酸ナトリウム塩18.0g（154mmol）の溶液を2時間かけて加え、その間、温度を65℃に維持した。2時間後、50%水酸化ナトリウム1.71g（21.3mmol）を加えた。反応の完了は、硝酸銀によるクロリド滴定により決定した。次いで、温度を8℃に冷却し、ヘキシレングリコール4.84g及びベルフルオロアルキルヨージド（ZONYL TELA-L）1.11g（21.9mmol）を、ナトリウムジチオナイト0.17g（0.81mmol）と一緒に加えた。2時間後、温度が15℃に上昇し、攪拌を更に4時間続けた。次いで、50%水酸化ナトリウム溶液0.65g（8.13mmol）を、脱イオン水6gと一緒に加えた。ガスクロマトグラフィによる測定で97%転換の、フッ素7.6%を含む、pH7.0~7.4の48%水性溶液の生成物を得た。

【0120】実施例33

水道水及び海水での泡安定剤の効果（配合物中F0.8%）

実施例31及び32の化合物の効果を、前述の0.6%水準のAR-AFFF配合物と配合することにより測定*

*した。泡拡大割合、4分の1流れ時間及び熱2-プロパノール上での泡寿命を、水道水及び海水中に3%濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。

【0121】

【表7】

表7

実施例の R ₂ 化合物	水性 システム	泡拡大 割合	4分の1 流れ時間 (min)	熱2-プロパノール 上での泡寿命 (min)	熱アセトン上 での泡寿命 (min)
31	水道水	7.4	8:19	30:00	47:00
	海水	7.4	6:50	19:00	>60
32	水道水	7.5	8:01	4:16	22:30
	海水	7.2	6:42	16:44	15:18

【0122】以下の実施例は、市販のAR-AFFF及びAFFF剤と組み合わせた新規な泡安定剤の効果を示した。

【0123】実施例34

実施例32の化合物の効果を、市販のAR-AFFF配合物に3.2重量%配合することにより測定した。泡拡*

※大割合、4分の1流れ時間及び熱2-プロパノール上での泡寿命を、水道水及び海水中に3%濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。結果を表8に示した。

【0124】

【表8】

表8

	Light Water ATC, 3% 3M Corp.		MegaFoam AT3 Dainippon Ink Co.		Ansulite LV 3x3 Ansul Inc.		Universal Gold National Foam	
	3% 水道水							
	そのまま	実施例 32の 化合物	そのまま	実施例 32の 化合物	そのまま	実施例 32の 化合物	そのまま	実施例 32の 化合物
FXR	8.5	8.3	8.9	7.2	9.0	8.4	8.0	7.9
QDT	5:20	5:18	2:32	2:77	0:36	2:31	10:04	9:58
FL 熱 インプロ パノール	14:38	21:58	1:22	12:45	< 1min	2:25	4:15	11:50
FL 熱 アセトン	36:21	14:38	> 1hr	> 1 hr	> 1 hr	> 1 hr	45:23	> 1 hr
	3% 海水							
FXR	8.0	7.6	7.6	7.3	8.0	8.1	7.3	7.4
QDT	3:48	4:00	3:02	2:41	10:42	9:52	8:07	8:49
FL 熱 インプロ パノール	5:01	15:38	< 1 min	< 1min	18:43	27:25	12:25	15:08
FL 熱 アセトン	> 1hr	18:35	> 1hr	> 1hr	> 1hr	> 1hr	22:33	28:31

【0125】FXR=泡拡大割合；QDT=4分の1流れ時間；FL=泡寿命；すべて分単位

【0126】実施例35

Lodyne（商標）S-152B（Ciba Specialty Chemicals Corp.から）15重量%；ブチルカルビトール10重量%及び水75重量%を含む3%AFFF濃縮物を調製した。この濃縮物に実施例32の生成物3.2重量%を加

え、泡拡大割合、4分の1流れ時間及び熱2-プロパノール上での泡寿命を、水道水及び海水中に3%濃縮物を予め含む混合物を用いて測定した。非改質濃縮物を対照とした。結果を表9に示した。

【0127】

【表9】

表 9

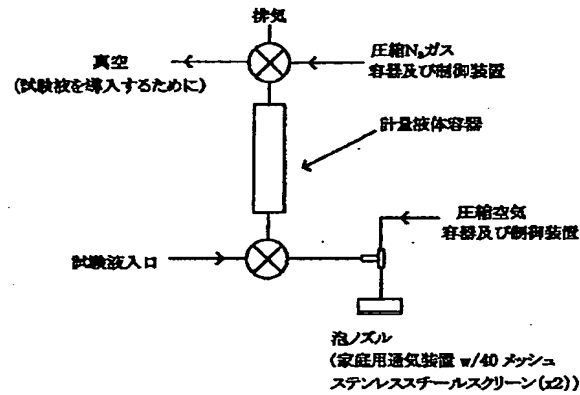
	水道水		海水	
	AFFF 濃縮物	実施例32の 化合物	AFFF 濃縮物	実施例32の 化合物
FXR/QDT	7.5/8:30	7.6/8:12	7.4/7:08	7.6/8:53
熱IPA上のFL	< 1 min	6:00	< 1 min	17:48
熱アセトン上のFL	4:17	26:48	3:09	16:20

【0128】FXR=泡拡大割合；QDT=4分の1流 10*【図面の簡単な説明】

れ時間；FL=泡寿命；すべて分単位

* 【図1】試験用泡発生装置の模式図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 テッド デイセンロス
アメリカ合衆国 アラバマ 36695 モー
ビル ストーンブルック ドライブ エヌ
6816

(72)発明者 マローン ハニフ
アメリカ合衆国 ニュージャージー
07052 ウェスト オレンジ ボッセラー
コート 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.